



特

許

後 先 主 出
出 願 日 出 願 日 出 願 日
アメリカ合衆国 1974年9月17日 506.919
アメリカ合衆国 1975年5月8日 575.689
願 (3) 後記なし

昭和50年9月17日

(4000円)

特許庁長官 斎藤英彦 殿

1. 発明の名称

充填ポリマーラテックス組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

1

3. 発明者

住所 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、
ロック ビーチ ロード 190

氏名 ツァンク ジャン チェン

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、
ステイト ストリート 343

氏名

(名称) イーストマン コダック カンパニー

代表者 ダウリム、ビー、ヒル

国籍 アメリカ合衆国

5. 代理人

住所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 齊木 朗

(外 3 名)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-59943

④3公開日 昭51.(1976)5.25

②1特願昭 50-11241P

②2出願日 昭50.(1975)9.17

審査請求 未請求 (全25頁)

庁内整理番号 6P06 46

7144 48

66P2 48

7202 48

⑤2日本分類

2F11A121.1

2F11A111.1

2F11C142.121

103 B0

⑤1 Int.Cl²

C08J 3/20

C08L 33/08

G03C 1/06

明 細 書

1. 発明の名称

充填ポリマーラテックス組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

充填可能なポリマー物質中に分布した疎水性物質で充填された前記ポリマー物質から実質的に成る分散相を有する充填ポリマーラテックス組成物の製造方法であつて、水混和性有機溶媒に溶解した前記疎水性物質溶液に、充填可能な水性ラテックスと、前記疎水性物質を前記溶液中で不溶性にするに少くとも十分な水とを徐々に添加する事を特徴とする充填ポリマーラテックス組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、(a)疎水性物質と(b)ポリマーラテックス物質の両者を含む新規組成物の製造方法に関し、その製造過程で、疎水性化合物がラテックスの不連続相又は分散相を構成する粒子中に吸収される。本発明は、更に前記被覆組成物製造方法から生成するポリマーラテックス/疎水物質組成物(本願明

細書において、場合によつて、充填(loaded)ラテックス組成物と呼ぶ。)の使用とポリマーラテックス/疎水物質組成物で被覆された製品にも関する。

本発明は、ゼラチンのような親水性コロイドを含む少くとも1つの層(この層中に充填ラテックス組成物の形の1つ以上の疎水性化合物が分配される)で被覆された写真基体から成る写真製品の製造に特に有用である。

11 従来、写真製品の製造において、疎水性化合物、特に、色素生成発色剤、紫外線吸収物質等のような非ポリマー化合物をゼラチン又はその他の親水性コロイドの層中になりに均一に分配させるいくつかの方法が、商業的に成功裡に用いられてきた。

11 これらの方法のうち、最も簡単なものの1つは、固相又は液相の疎水性化合物(I)を適当な親水性コロイド溶液又は乳濁液(II)と先ず混合し、次に得られた混合液をコロイドミルのような高エネルギーミルを数回通過させる事によつて(II)中に(I)を機械的に分散させることを含む。この方法は不良分

散（他の慣用分散方法と比較して）を生じ、この不良分散は、しばしば、不安定である。また、所望程度の粒子の粉碎及び分散を達成する為には、この方法では多量のエネルギーも消費される。このエネルギーの大量消費はしばしば、熱の蓄積又は不潔の局部加熱を伴い、そして含有成分のあるものの不潔の化学的劣化を引き起す。

疎水性化合物を、親水性コロイド溶液又は分散液中に分布させるもう1つの方法（この液は引き続いて被覆され、乾燥されて、疎水性化合物が分散した固体状親水性コロイド層を生成する。）は米国特許第2304940号及び同第2322027号に記載されている。この方法は最初に、疎水性化合物を油中又は高沸点溶媒中に溶解させて溶液を生成させ、次に得られた油状溶液を親水性コロイド溶液又は分散液中へ分散させる事を含む。この一般的方法の変形は、たとえば、米国特許第2801171号記載方法のように、疎水性物質の油状溶媒中への溶解を助けるエチルアセテート又は低分子量ケトンのような低分子量の補助溶媒の使用を含む。

ポリマーラテックスを使用する事から成るが、ラテックスのこの使用はラテックスの従来の使用と実質的に異なる。

ラテックスの従来の使用は、たとえば、単に被覆層のポリマー成分の一つの源としてのラテックスの使用を含むものであつた。慣用のラテックスはしばしば、通常ゼロチン、ハロゲン化銀及び一般的な写真添加剤を含む写真乳液中へ単に混合されていた。従来、有機溶媒及び色素生成発色剤のような疎水性化合物を被覆組成物の製造に際し、合成ポリマーと共に用いる時には、疎水性物質とポリマーは、しばしば被覆組成物のその他の成分と合体させる前に、予じめ溶媒に溶解させる（米国特許第3518088号、同第2269158号及び同第3619195号参照）。トング（Tong）の米国特許第2772163号ではあるラテックスを、米国特許2376679号にフロリツヒ（Froblieh）及びシュナイダー（Schneider）により記載された型のアルカリ可溶性の、バラスト化された色素生成発色剤と共に

バラスト化された色素生成発色剤化合物を組み込んで含むカラー写真要素の製造に対して、いわゆる発色剤溶媒と呼ばれるそのような油状で高沸点の溶媒の使用を含む方法が商業的に広く行きわたつている。しかしながら、そのような発色剤溶液の分散方法は、高エネルギーの微粉碎工程を必要とし（所望程度の分散と粒子サイズを得る為）、かつ通常粉碎製品の成分中のあるものにある不潔の劣化をひきおこす。更に、そのような微粉碎工程は、時間を浪費しかつ高価でもある。このように長年、バラスト化された色素生成発色剤のような疎水性化合物を写真乳液並びにその他の親水性コロイド含有分散液及び溶液の中に均一に分散させる為の改良方法を求める要求があつた。そのような改良方法は、少なくとも、疎水性物質を親水性コロイド含有物質及び層中に分散させた有用な分散液を調製するために高エネルギーミルを用いる必要性を排除しなければならない。

本発明は、写真要素に見いだされるような被覆2又は層の中に、疎水性物質を分散させたある種の

用いている。そのような発色剤はアルカリ性溶液中に溶解させ、かつ、アルカリの中和によつて溶液から沈殿させることができる。トングにより用いられたラテックスは、それが以下に記載する充填可能な（loadable）ラテックスでないという点で本発明のラテックスと異なる。しかも、本発明は、疎水性物質に関してトングの疎水性物質より非常に広く有用でもあり、かつ本プロセスは、トングのプロセスに比較して、非常に多量の疎水性物質1をポリマーラテックス粒子に組み入れることを可能にする。

本発明は、均一に分散した、一つ以上の疎水性物質を含む（通常基体上の）親水性コロイド層を製造する新規な価値の高いプロセス、そのような親水性コロイド層の製造に有用な、改良ポリマーラテックス組成物製造プロセス並びに改良されたポリマーラテックス組成物及びそれによつて製造しうる製品に関する。

本発明に係る充填ポリマーラテックスの製造プロセスは、充填可能なポリマー物質中に分布した疎

水性物質で充填された前記ポリマー物質から実質的に成る分散相を有する充填ポリマーラテックス組成物の製造方法であつて、水混和性有機溶媒に溶解した前記疎水性物質溶液に、充填可能な水性ラテックスと、前記疎水性物質を前記溶液中で不溶性にするに少くとも十分な水とを徐々に添加することから構成される。

本発明の新規なポリマーラテックス組成物（充填ラテックス組成物）は、分散相又は不連続相が、実質的に合成高分子の粒子であつて、水混和性溶媒に溶解した疎水性化合物の溶液と充填可能なラテックスを一緒に混合することから成るプロセスにより、一つ以上の疎水性化合物を前記粒子中、全体に、分布させた合成高分子の粒子から成るポリマーラテックスである。本願明細書で「分布」なる語は、ポリマー粒子の表面及び内部の両方でポリマー粒子と協働することを意味する。本発明のある製品は、前記のような充填ラテックスの粒子が分布する少なくとも一つの層で被覆された支持体である。

為に、その性質が一層親水性又は水のように徐々になる。ある点で（疎水性物質の特定の型及び量並びに用いられる水混和性有機溶媒の特定の型に依存して）、アセトン溶液が非常に親水性になるので、疎水性物質は最早アセトンにとけている事ができなくて、（アセトン中で）不溶状態に変化し始める。この時点まで、多数の充填可能なポリマーラテックス粒子を水（ラテックス状態の）と共にアセトン溶液中へ導入する。これらの粒子は、アセトン存在下で明きらかに少くともある程度膨潤し、それにより疎水性物質に対して非常に受容的になるので、疎水性物質がアセトン溶液から押出される（不溶状態になる）時、疎水性物質は、未だ説明のされていない仕方で、充填可能なポリマーラテックス粒子中へ優先的に吸収される。

このように、本発明方法は、凝固しない、不溶性の充填可能なポリマーラテックス粒子の存在下で、水混和性溶媒中の疎水性物質溶液の親水性を疎水性物質が実質的に水混和性溶媒相に溶けていない状態まで、徐々に増大させる事を含む。この

本発明の好ましいポリマーラテックス組成物（この組成物を以下写真用として有用な充填ラテックス組成物と呼ぶ。）は、水混和性有機溶媒中に溶解した疎水性化合物の溶液中へ充填可能な水性ポリマーラテックスを徐々に混合する工程から成るプロセスによつて製造する事ができる（「充填可能な」ポリマーラテックスという表現は以下に明確にする）。ラテックスの凝固防止又は疎水性物質のラテックス粒子外への過剰量の集積の防止の為に、添加の順序が、本発明の成功裡の実施のために、非常に重要である。

本発明の実施により得られる数多くの価値ある結果は、充填可能な水性ラテックスを疎水性物質溶液（水混和性溶媒に溶解）中へ混合する本発明プロセスの新規な工程で起こる特有の物理化学的変化（疎水性物質及びポリマーラテックス粒子に関して）から直接生じるものと思われる。即ち、水性ラテックスを疎水性物質の溶液（たとえばアセトンの溶液）中へ徐々に導入するので、アセトン溶液は、更にアセトン溶液中に水が組み込まれる

親水性の増大は、充填可能な水性ポリマーラテックスの形の、疎水性物質の水混和性溶媒溶液中へ水を添加する事により達成される。

上述の望ましい機構を妨害するレベル未満、好ましくは水混和性溶媒中に溶解した疎水性物質の溶液に濁つた外観を引き起こすレベル未満の水分含量を保持する限り、多少の水分が水混和性溶媒中に溶解した疎水性物質溶液中に、所望なら上に記載したプロセスの開始前に、存在させることができる事は注目すべきである。

本発明の実施から得られる利益には以下のことが含まれる。

(a) 疎水性色素生成発色剤、好ましくは疎水性のバラスト化された色素生成発色剤、疎水性紫外線吸収剤、疎水性フィルター色素（特に可視光線用の）、疎水性増感色素、その他の疎水性色素、疎水性色素現像剤、疎水性銀現像剤、疎水性レッドックス色素放出剤、疎水性光沢剤、疎水性酸化防止剤、疎水性ハロゲン化銀溶媒及びその混合物など（これらのものは、以下に記載の一又はそれ

以上の水混和性有機溶媒に溶解できる)のような疎水性有機化合物を、高エネルギーミルを使用する事なく親水性コロイド含有層に均一に分布させる事ができる。結果として、本発明プロセスにより、高エネルギーの微粉砕を必要とする慣用の分散方法と比較して、不溶の物質の劣化が実質的に少なくかつかなり低コストで、十分な分散液を得る事ができる。

(b) 本発明の充填ラテックス組成物のあるものは、たとえば疎水性物質部分がより効果的であるという独自の特性を有する。たとえば、写真要素のある色素発色剤の粒子サイズは、慣用の写真要素のものより小さい。そのような場合には、発色剤と現像剤との間の反応が改良される。これらの充填ラテックス組成物の疎水性部分のあるものより効果的である。たとえば、紫外線吸収剤は、慣用の方法で用いられた時より本発明に従って用いられた時の方が紫外線吸収量が増大する。

(c) 一般に、非常に空気酸化を受け易い疎水性化合物が本発明に従って充填可能なポリマーラテ

ックス中へ分布される時には、その疎水性化合物が、充填可能なポリマー粒子中へ主に組み入れられるので、顕著な耐酸化性をそれらに明らかに付与させることができる。このように本プロセスは、実際問題として、過剰の劣化を起こさせる事なく非常に短い時間内に以前は組み入れる事ができなかった物質を親水性コロイド層中に分布させる手段を提供する。空気酸化を受け易いそのような物質の例としては、p-フェニレンジアミン、p-アミノフェノールのような有機芳香族アミン色素現像剤及び成種の農薬等が含まれる。

(d) 多くの場合、本プロセスにより、以前に可能であつた量と比較してかなり多量の疎水性物質を水不溶性ポリマー粒子中へ組み入れる事ができる。

(e) ある場合には、本発明の充填ラテックス組成物の使用により、従来、疎水性物質が非相溶性であるか又は反応性が高すぎた(たとえば、層中の他の成分と疎水性物質との一般的な反応性により)所定の層中へ疎水性物質を組み入れる事が可

能となる。そのような場合には、本発明の使用により、反応性が高すぎて単一の層に含ませることができない物質を含む、基体上の一を超える層の必要性を排除することができる。

本発明の実施に有用な水混和性有機溶媒は、

(a) 80容置部の水に少くとも約20容置部の溶媒程度まで、20℃の蒸留水に溶解する事ができ(即ち、混和する事ができ)、

(b) 約-1.0℃を超える沸点(大気圧で)を有し、

(c) 本発明の実施に有用である充填可能なポリマーラテックスと化学的に有害な反応をせず、かつ、

(d) 20℃でそのような充填可能なポリマーラテックスの約5重量%を超える量を溶解しない溶媒である。

本発明実施に有用な溶媒に対する上記(e)の必要条件に関して、溶媒とポリマーとの反応は、ある環境下で起り得るが、それは好ましくない事と考えられる。有用な水混和性有機溶剤の典型的な例

としては、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物があげられるが、これに制限されるものではない。これらの中で、アセトン、ジメチルホルムアミド及び/又はテトラヒドロフランは、問題の疎水性物質がそれらに可溶性である時好ましい。

「充填可能なポリマーラテックス」という語は、本特許では以下のラテックス組成物を意味する。

(a) 水混和性溶媒と相溶性であるポリマー粒子(即ち、水混和性有機溶媒中に溶解した疎水性物質の溶液へラテックスを徐々に混合する時に、ポリマー粒子が凝固又は沈殿しない)であり、

(b) ラテックスが写真要素に用いられる時に、それぞれ約5重量%ほどのゼラチンとラテックスとの固形分を含むゼラチン水溶液(25℃)と好ましくは相溶性であるもの。

(c) 等重量のゼラチンとラテックスポリマーを

含むゼラチン水溶液を被覆し、乾燥した時に相溶性の（透明な）皮膜を好ましくは形成するもの。

(d) 充填可能なポリマー粒子から実質的に成る不連続又は分散相と、水性連続相とを有するもの。

(e) 以下に記載する充填可能なポリマーラテックス試験を通過するもの。

充填可能なポリマーラテックスは、(1)少なくとも2種のエテンモノマーから重合されたポリマーであつて、その約2～約25重量%がカルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基若しくはスルホネート基を含むモノマーからつくられたポリマーから実質的に成るポリマー不連続相（粒子）と、(2)下記の試験を行つた時にポリマーラテックスが凝固又は沈殿しない水性連続相とを有するすべてのポリマーラテックスを明らかに含む（但し、充填可能なラテックスをこれらのポリマーラテックスに限定するものではない）。

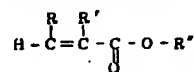
充填可能なポリマーラテックス試験

約12～20重量%の分散相を含む、250mlのポリマーラテックスを25℃で徐々に等容積の

アセトン中へ沈降しながら入れる。この添加は安定した均一速度で一分間にわたつて行ふべきであり、この添加中アセトンは中程度に沈降する。沈降を中止し、得られた混合物を約25℃で10分間放置する。10分後に混合物を約25℃で10分間放置する。10分後に混合物を観察する。「充填可能なポリマーラテックス」とは、これらの試験条件下で、凝固又は沈殿が実質的に見られないものである。

本発明の実施に好ましいポリマーラテックスは、分散相が以下のものから製造されるポリマーから実質的に成る充填可能なラテックスである。

(a) 下記の構造を有する1つ以上のアクリルエステルモノマーから誘導された、約75～約98重量%、好ましくは約80～約95重量%の単位、



（上式において、Rは、水素又は炭素数1～5のアルキル、R'は水素又はメチル基及びR''は炭素数21～6の脂肪族基を示す。）

(b) カルボン酸基若しくはスルホン酸基又はそれらのアンモニウム若しくはアルカリ金属塩を含む約2～約25重量%、好ましくは約2～約10重量%の親水性エテンモノマーであつて、好ましくはそのエテンモノマーが高々約300の分子量をもつもの、かつ

(c) 本発明の写真適用のために、ホルムアルデヒド若しくはサクシンアルデヒド又はムコハリツクアジドのようなアルデヒド物質、トリアジントクロライド、ビスビニルスルホニルメチルエーテルのようなビニルスルホン、アジリジン等のような写真用として使用できる硬化剤との反応によつて硬化物質を生成する、架橋可能な1つ以上の基を含む、約0.2～約10重量%の1つ以上の硬化性又は架橋性エテンモノマー。

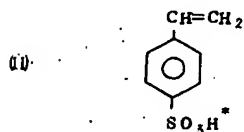
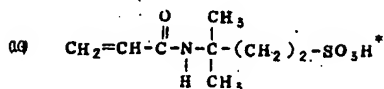
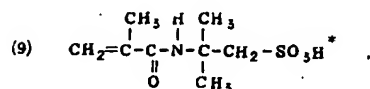
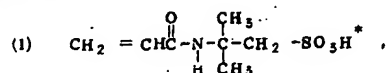
本発明細書で述べるモノマーの比率は、慣用のフリーラジカル重合プロセスで重合反応器中へ投入する種々のモノマーの相対的比率に立脚することにより注目すべきである。そのような反応からの製品は、合成ポリマーラテックスの製造分野の当業者

に周知である種々な理由で投入モノマーに由来する比率である程度変化するであろう。充填可能なポリマーラテックスは、2種、3種、4種又はそれ以上の種類の異つたモノマーから製造することができ、本発明の実施に用いるのが好ましいラテックスは、一般に、本発明の最終被覆製品の所望の特性に依存して3又は4種の異つた型のモノマーから成る。一般に比較的軟かい粒子を分散相として含むポリマーラテックスはラテックス中で比較的より疎水性の物質を前記粒子中へ分散させることができると考えられる。一方、疎水性物質含有層の最良の物理的保護（例えば摩擦からの）が望ましい場合、比較的硬い充填ポリマーラテックス粒子を使用すべきである。フリーラジカル重合方法によりポリマーを製造する分野の当業者は、本発明細書記載の指針に従つて比較的軟いか又は硬い充填ポリマーラテックスを製造するのに用いるモノマーの型及び量に熟知している。そのような当業者は、前記プロセスによるラテックス製造方法についても知つてゐる。それ故、前記の好ま

しい充填可能なポリマーラテックスが、1つ以上の適当な界面活性剤を含む水性媒質中に分散したモノマーの、そのようなフリーラジカル開始反応により一般に調製される事を指摘することを除けば、そのような製造方法の詳細を本願明細書に記載する必要はない。たとえば、米国特許第2914499号、同第3033833号、同第3547899号及びカナダ国特許第704778号を参照されたい。

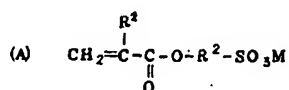
充填可能なポリマーラテックスの製造に用いるのに好ましい更に他のモノマーは、

- (i) メチル、エチル、プロピル及びブチルアクリレート並びにメタクリレートから成る群から選定されたアクリルエステルモノマー、
- (ii) たとえば、次の構造を有する、好ましくは末端炭素原子に結合したスルホン酸（又はその水溶性塩）基を有するモノマー群から選定された親水性エテンモノマー、

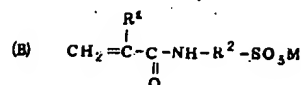
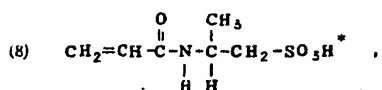
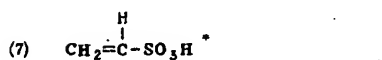
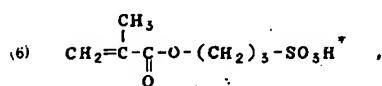
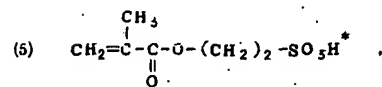
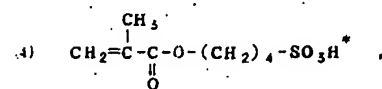
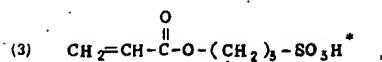
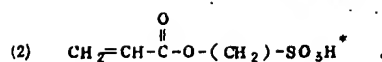


(H^{*}のかわりにアルカリ金属のカチオン、好ましくはNa⁺若しくはK⁺又はアンモニウムイオンを置き換えることができる。)

親水性エテンモノマーの好ましいサブクラスの一様式は



又は



であり（上式においてR¹はメチル又は水素、R²はメチレン、エチレン、2-メチルエチレン、トリメチレン、テトラメチレン又は2,2-ジメチルエチレンそしてMはアンモニウム、水素又はアルカリ金属のカチオンである。）並びに

- (iii) 活性メチレン硬化性基を含む硬化性又は架橋性エテンモノマーである。そのような好ましい架橋性エテンモノマーの例としては、

(12) N-アシルシアノアセトアミド

(13) エチルメタクリロイルアセトアセテート

(14) N-シアノアセチル-N'-メタクリロイルヒドラジン

(15) 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

(16) N-(3-メチルアクリロイルオキシプロピル)シアノアセトアミド

- 07 2-シアノアセトキシエチルメタクリレート
- 08 N-(2-メタクリロイルオキシメチル)シアノアセトアミド
- 09 エチルα-アセトアセトキシメタクリレート
- 10 2-アセトアセトキシプロピルメタクリレート
- 20 3-アセトアセトキシ-2,2-ジメチルプロピルメタクリレート
- 22 N-(メタクリロイルオキシメチル)アセトアセトアミド
- 23 N-α-ブチル-N-メタクリロイルオキシエチルアセトアセトアミド
- 24 2-アセトアセトキシエチルアクリレート
- 25 2-アセトアセトキシ-2-メチルプロピルメタクリレート

及びその他これらに類似の架橋性エテンモノマーを含む。これらの物質のあるものは、米国特許第

3459790号、同第3488708号、同第2808331号及び同第2940956号に記載されている。「硬化性基」なる語は、ホルムアルデヒド、又はビニルスルホン硬化剤のようなその他の写真硬化剤と反応して前記ラテックスを組込んだ親水性コロイド層の融点の上昇によつて示されるような架橋反応を起すことのできる基を意味する。写真要素製造の当業者に周知の典型的な「硬化性基」は第1級アミンと活性メチレン基である。

元来可能なポリマーラテックスの典型的な例は、少くとも約2重量%〜約20重量%の固形分含有を有しかつ下記の成分から成るラテックスを含むが、これに限定されるものではない。下記のモノマーの相対重量比は、ラテックス製造のさい反応器へ装入されたモノマーの量比である。

A 85 : α-ブチルアクリレート

10 : ナトリウム3-メタクリロイルオキシプロパン-1-メチル-1-スルホネート

5 : 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

B 85 : α-ブチルメタクリレート

10 : ナトリウム3-メタクリロイルオキシプロパン-1-メチル-1-スルホネート

5 : 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

C 70 : α-ブチルメタクリレート

15 : ナトリウム3-メタクリロイルオキシプロパン-1-メチル-1-スルホネート

10 : メチルメタクリレート

5 : 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

D 85 : α-ブチルアクリレート

10 : ナトリウム3-メチルアクリロイルオキシプロパン-1-メチル-1-スルホネート

5 : 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

E 85 : α-ブチルアクリレート

10 : ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート

5 : 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

F 75 : α-ブチルメタクリレート

10 : メチルメタクリレート

10 : ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート

5 : 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

G 85 : α-ブチルメタクリレート

10 : ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート

5 : 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート

H 80 : α-ブチルメタクリレート

10 : ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート

10 : アクリル酸

| | |
|---|---|
| <p>I 50 : n - ブチルメタクリレート 40 : スチレン 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>J 40 : n - ブチルアクリレート 50 : 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>K 60 : 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート 30 : n - ブチルアクリレート 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>L 50 : N - ブチルアクリレート 40 : 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>その他の有用な充填可能なラテックスポリマー</p> | <p>は次のものを含む。</p> <p>M 80 : n - ブチルアクリレート 20 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>N 95 : n - ブチルアクリレート 5 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>O 90 : スチレン 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>P 85 : エチルアクリレート 10 : 3 - メタクリロイルオキシプロパン - 1 - スルホン酸・ナトリウム塩 5 : 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート</p> <p>Q 85 : メチルアクリレート 10 : 3 - メタクリロイルオキシプロパン - 1 - スルホン酸・ナトリウム塩 5 : 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート</p> |
| <p>R 85 : n - ブチルアクリレート 15 : 3 - メタクリロイルオキシプロパン - 1 - スルホン酸・ナトリウム塩</p> <p>S 70 : n - ブチルアクリレート 20 : ナトリウム 3 - メタクリロイルオキシ プロパン 1 - スルホネート 10 : 2 - アクリルアミド - 2 - メチル プロパンスルホン酸・ナトリウム塩</p> <p>T 85 : エチルアクリレート 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート 5 : 2 - アセトアセトキシエチルメタ クリレート</p> <p>U 50 : n - ブチルメタクリレート 40 : スチレン 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>V 70 : n - ブチルアクリレート 25 : アクリルアミド 5 : 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート</p> | <p>W 85 : メチルアクリレート 10 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート 5 : 2 - アセトアセトキシエチルメタ クリレート</p> <p>X 85 : n - ブチルメタクリレート 10 : 2 - (メタクリロイルオキシ) エチ ルトリメチルアンモニウムメトスル フエート 5 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>Y 85 : エチルアクリレート 10 : 2 - (メタクリロイルオキシ) エチ ルトリメチルアンモニウムメトスル フエート 5 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート</p> <p>Z 85 : n - ブチルアクリレート 10 : 2 - (メタクリロイルオキシ) エチ ルトリメチルアンモニウムメトスル</p> |

フエート

5 : ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2
- メチルプロパンスルホネート

AA 95 : n - ブチルアクリレート

5 : p - ステレンスルホン酸ナトリウム塩

BB 90 : n - ブチルメタクリレート

10 : p - ステレンスルホン酸ナトリウム塩

前記記述から、多数のモノマーの組合せを、本発明に従つた充填可能な合成ポリマーラテックスの製造に用いることができることが明らかである。しかしながら上記の充填可能なラテックスでないポリマーラテックスが多数ある事を指摘せねばならない。この為に、与えられたラテックスを「充填可能」だと推定する前に、ラテックスを前記した「充填可能なポリマーラテックス試験」方法によりラテックスを試験する事が望ましい。この試験の使用は、ポリマーラテックスの工業的製造のさい時々パッチ間の再現性が比較的低くなる事がおきるのでコントロール操作としても望ましい。充填可能なラテックスを製造する好ましい方

法は実施例に先立つて後述される。

本発明の実施に好都合に使用できる疎水性化合物は、少くとも約 20 重量% のゼラチンのような親水性コロイドから成る層に混合又は分散させた場合に写真要素に有用であり、かつ、ある溶解度基準に合致する、すべての疎水性化合物を含む。そのような疎水性化合物は、

(a) 25 °C で蒸留水に実質的に不溶性である（好ましくは、尚々約 0.5 重量% 可溶の）疎水性化合物、

(b) 特別のアルカリ又は酸を必要とすることなく、上記した本発明の実施に好都合に使用できる水混和性有機溶媒又はその混合物の少くとも一種に可溶性であり、そして好ましくは、実際問題として、少くとも約 5 重量% 程度可溶性の疎水性化合物及び、

(c) 水混和性溶媒中の溶液から、等容後までの水の添加によつて沈殿してくる疎水性化合物でなければならない。

2 このように本願明細書で用いる「疎水性化合物」

又は「疎水性物質」という語は、上記溶解度基準に適合する任意の有用な化合物を意味する。この定義に適合する任意の疎水性物質の特定の同一性は、本発明の一般的なプロセスの態様の成功裡の実施に關して重要ではないが、或る類又は種の疎水性物質の使用により予期せぬ、価値ある有用性をもつ製品が得られる事が見い出された。その結果これら特定の類の疎水性物質の充填可能なポリマーラテックス粒子中への均一分布（本プロセスにより製造しうる）により本発明の好ましい態様が呈される。そのような均一分布はしばしば、「写真用充填ラテックス組成物」と本組で呼ばれる。本発明のこの態様に有用な好ましい疎水性化合物は、バラスト化された色素生成発色剤、フィルタ色素、紫外線吸収化合物、色素放出剤、現像剤及び増感色素である。これらの物質のすべては上記溶解度試験によれば疎水性であり、写真要素に有用である。そのような物質は写真化学者に周知であり、本願で詳細に述べる必要はないであろう。本発明プロセスがその調製において特に有用

である写真物質は、プロダクトライセンシングインデックス（Product Licensing Index）、第 92 巻、（1971 年 12 月）第 107 頁～第 110 頁及び英國特許第 923045 号に記載されているような、たとえば画像転写物質、物理的現象物質、ラジオグラフ物質、乾燥現象システム、色素生成物質等を含む。この好ましい態様は写真工業に有用であるが、本発明は写真物質とプロセスに限られず、疎水性物質をポリマー物質中へ分布させることが望ましいと思われる場合には、いつでも有用である。疎水性物質をポリマー物質中へ分布させた層は、基体上に存在するのが好ましくかつ最終的には基体上で用いるのが好ましいが、基体がある場合には必要でない。たとえば、有用な疎水性物質は、疎水性殺虫剤、除草剤、殺菌剤、ホルモン、ビタミン、酵素等（これらは上記要件に合致する）を含む。そのような物質を充填させたポリマーラテックスの最終的な使用は基体が含まれない事は了解されるだろう。たとえば本プロセスは、ラテックス塗料のようなラテックス

複表面被覆組成物の製造に有用であり、たとえば、ラテックス塗料において疎水性UV吸収剤又は化学安定剤(抗酸化)は、本発明に従つて製造した1つの適当に選定された充填ポリマーラテックス組成物の十分量と単に混合することによつて被覆組成物中へ組み入れることができる。本発明の充填ラテックス組成物のその他の用途は本願中の例示中で論じられている。更に他の用途も本願の開示から明らかなとなるであろう。

上記の写真用として有用な充填ラテックス組成物の例は、上記のような好ましい充填可能なポリマーラテックスから成る組成物を含み、そのラテックス粒子は、上記のような1つ以上の疎水性物質(ラテックス中に均一に分布した)を含む。一般にラテックス粒子と一体となつて存在しうる疎水性物質の量は、充填可能なポリマーラテックス中の充填可能な固体ポリマー100重量部当り約2重量部より低い最小量から約200重量部又はそれ以上の範囲とする事ができる。そのような充填ラテックス組成物中の疎水性物質対ポリマーの

重量比は、それぞれ約1:40~約3:1、好ましくは約1:20~約1:1である。

写真業界についていえば、特に好ましい疎水性物質は、酸化された有機芳香族第1級アミノ色素現像剤と反応して色素を生成することができる疎水性のバラスト化された色素生成発色剤を含む。ナフトメチレン、ピラソロン、フェノール又はナフトール化合物として分類される、そのような発色剤の例は、通常の写真化学者に周知であり、プロ

ダクトライセンシングインデックス、第92巻、第110頁(1971年12月)に詳細に述べられている。

本発明の実施に使用しうる任意の疎水性バラスト化発色剤は、米国特許第2983608号、同第3252924号、同第3311476号、同第3277550号、同第3277155号、同第2778658号、同第3253924号、同第3447928号、同第3408194号、同第3476563号、同第3253294号、同第3458315号、同第2423730号、同

第3277554号及び同第3703375号に記載されている。本発明の実施に有用な他の疎水性物質は、プロダクトライセンシングインデックス、第92巻、第109頁(1971年)、並びに米国特許第3687671号、同第3706700号、同第2739888号、同第3652284号、同第3468897号、同第3004896号及び同第3253921号に記載されているような疎水性紫外線吸収化合物である。

本発明の実施に使用することができる疎水性色素が米国特許第3652284号、同第3486897号、同第2751298号及び同第3506443号並びにプロダクトライセンシングインデックス、第92巻、第108~109頁(1971年12月)に記載されている。本発明の実施に有用な色素現像生成物質は、カナダ特許第602607号、米国特許第3443939号、同第3443940号、同第3443941号、同第3725062号、同第3415644号、同第3415645号、同第3415646号、同第3647437

号及び同第3635707号並びにベルギー特許第757959号、同第757960号、同第810195号及び同第788268号に記載されている。

本発明の実施に使用可能な多くの疎水性現像剤は、プロダクトライセンシングインデックス、第92巻、第110頁(1971年)並びに米国特許第3801321号、同第3672896号、同第3679426号、同第3672904号及び同第3751249号に記載されている。

本発明プロセスにより製造可能な充填ラテックス組成物を含む有価なフィルム製品は、ラテックス含有層を乾燥した後でさえ、ラテックスから明らかに導びかれたという同一性を本発明フィルム製品のポリマー粒子が保持するという事実により、ポリマーと疎水性物質との物理的混合物を含む慣用のフィルム製品から容易に同定できかつ区別できる。このように、疎水性物質は、本発明の組成物中でポリマー粒子中にほとんど全く均一に分布し、たとえ充填ラテックス粒子がハロゲン化

銀等のようなその他の物質を含む1つ以上の親水性コロイド層に分散されたとしても、外見上はそのような粒子に分布したままである。このように、本発明の充満ラテックス組成物の固体粒子は、ラテックス含有水性被覆組成物を慣用に従って基体又は支持体上に被覆し、乾燥した後でさえ、ラテックスに由来した粒子であるという同一性を明らかに保持する。この事は、本発明組成物を区別して同定するのを容易かつ確実にする。本発明に従って調製した製品の同定は、(a)粒子が明らかにラテックスから得られたこと及び(b)疎水性物質が分析される(多分、ポリマー中の疎水性物質の固体溶液として)被覆物品中でポリマー粒子との物理的会合関係(ポリマー粒子中での分布)を保持する事を決定する事を含む。粒子の単離、ポリマーの同一性の測定、ポリマーがラテックスに由来するものであることの確認並びに粒子中の疎水性物質の同一性、存在及び量の測定は熟練した分析化学者の能力範囲内である。

これに関して、^{本発明の}充満ラテックス組成物中に十分

スポリマーの最初又は本来の T_g と少くとも約5℃だけ異なる T_g を有する。そのような好ましい充満ラテックス組成物のあるものの T_g がラテックスポリマーの本来の T_g と5℃も異なる理由は、ある種の疎水性物質が、特定のラテックスポリマーのガラス転移温度(T_g)と非常に近い T_g を有するか又は充満ラテックス粒子中の疎水性物質の相対量がかなり低いからである。

なレベルで(充満可能なポリマー及び疎水性物質の相対的な減度並びにそれらのそれぞれのガラス転移温度(T_g)に依存する。)疎水性物質が存在する時、ある種の疎水性物質が充満可能なポリマー物質の T_g に変化を及ぼすことができる事は特に興味深い。本発明の実施に有用である充満可能なポリマーラテックスのあるものの不連続相の本来の又は予期 T_g に、ある種の疎水性物質が影響又は変化を与えることができる事は、本発明の写真用として有用な充満ラテックス組成物において、そのような組成物の分散相を構成するポリマー粒子中に疎水性物質が分布している証拠である。

実際、乾燥充満ラテックス組成物の T_g の測定は、本発明の好ましい充満ポリマーラテックス組成物の1つの確認法を示す。このように数多くの、そのような好ましい組成物は、充満可能なラテック

均一な配合の物質の T_g は、それぞれ純粋な物質の T_g の間でなければならないので、本発明プロセスに従って製造した充満ラテックス組成物の必ずしもすべてが、充満可能なラテックスポリマーの本来の T_g と少くとも約5℃だけ異なる T_g を示すわけではない。しかしながら本発明の好ましい充満ポリマーラテックス組成物の割合が大きい故に、少くとも数度の本来の T_g からの逸脱は、組成物が本発明に従って製造した組成物を確認する1つの手段として使用することができる。

種々の物質の T_g を測る方法は周知である。好ましい方法は、熱を試料容器へ徐々に加えながら、慣用の示差熱分析装置中の試験試料の温度を連続的に測る(ブランクの対称の温度と対比させて)事を含む。ガラス転移に関連する比熱の変化に特有の差線のシフトの中央点に対応する温度が試験サンプルの T_g である。添付の図面はこの興味深い特徴を例示する。曲線Aは、40重量%のシアノ色素生成成色剤(+39℃の本来の T_g を有する)が本プロセスにより組み入れられている充満ポリ

マ-ラテックス（-42℃の本来のT_gを有する）のT_g曲線を示す。曲線Aでは、充填可能なポリマ-ラテックス/色素生成発色剤組成物のT_gは約-15℃である事に注意されたい。比較の為に示された曲線Bは、ラテックスと発色剤（曲線Aで用いた）を単に共に混合し、次に乾燥した不均一（物理的）混合物試料の示差熱分析曲線である。結晶性発色剤の融解吸熱（約135℃で）は曲線Bから明きらかであり、不均一ラテックス/発色剤組成物の存在を示している。本発明の充填ラテックス組成物は、図面の曲線A及びBの両方の曲線における約+60℃の小さなT_g（ゼラチンに関して）及び約+93℃で顕著なグル-ゾル転移から明きらかなように、通常ゼラチンの存在下においても、検出できる事に注目されたい。ゼラチンは、図面の曲線A及びBのデータを得るのに用いた両方の試験試料に存在した。

本発明の実施からの価値ある結果のあるものは、得られた、ゼラチン含有写真乳液等の親水性コロイド層に分散した疎水性物質の充填ラテックス分

剤組成物の使用により、従来観察されたより遙かに均一な色素分布を有する写真親水性コロイド層が生成するという観察に対する少なくとも部分的な理由であろう。そのような発色剤充填ポリマ-ラテックス組成物中の色素生成発色剤物質の特定の物理化学的狀態は、そのような有価な結果を生む未説明の方法に或る程度寄与する。たとえば、発色剤充填ポリマ-ラテックス組成物（そして本質的には慣用の、高沸点でない発色剤溶媒）を含む乳液層を含有する写真要素が、ベンジルアルコールのような有機溶媒を含まないカラー現像組成物を用いて現像できる事は驚くべきことと思ひ。従来、高沸点発色剤溶媒の不存在下で色素生成発色剤を含む写真要素を効果的に現像するのに有機溶媒の使用が必要だと信じられていたので、この事は非常な驚きである。

本発明プロセスのもう1つの有価な題は、ある種の写真製品の圧力及び/又は応力感度の緩和又は軽減に関する。この種の問題は、J. Soc. Phot.（日本写真学会誌）、日本、第22巻3月号、第

特開 昭51-59943(12)

散液の粒子サイズが非常に小さいためと考えられる。慣用の写真乳液中の発色剤分散粒子（色素生成発色剤は高沸点溶媒中に溶解しかつ高エネルギーコロイドミルにより乳液中へ分散される）のサイズは典型的には直径約0.3~約0.9ミクロン又はそれ以上であるが、本発明の写真用として有用な充填ポリマ-ラテックス組成物の粒子は、たとえラテックス粒子が、比較的大きい割合の疎水性物質を組み入れる事によつてある程度膨潤したとしても、直径が約0.02~約0.2ミクロン、好ましくは約0.02~^約0.08ミクロンの範囲内の小さなオーダーのものである。たとえば以下の実施例3で述べたような充填可能なラテックスを含む1つの実験において、充填ラテックス粒子の平均の直径は、ラテックス中のポリマーの乾燥重量に対して等重量のシアノ色素生成発色剤を組み入れる事により約0.186ミクロンまで膨潤した（最初の平均直径0.117ミクロンの平均直径から）。

そのような非常に小さな粒子サイズは、本発明の充填可能なポリマ-ラテックス/色素生成発色

135~138頁（1959年）、J. Phot. Sci.

第21巻、第32~38頁（1973年）、J. Phot. Sci.、第21巻、第221~226頁

（1973年）及び Research Disclosure、第116巻、第135~137頁（1973年）に

記載されている。そのような問題が存在する写真製品の製造において、慣用の疎水性物質溶液のかわりに疎水性物質充填ラテックス組成物を用いる事により、そのような問題が軽減又は除去さできる。たとえば、ラテックス分散液として組み入れられた色素は、圧力及び/又は応力を受ける写真要素中の微断線にそつて容易には移行しない。

以下参照

本発明プロセスのもう1つの有益な特徴は、ポリマーラテックス粒子中へ驚く程大量の疎水性物質を組み入れることができることに関する。可塑剤、現像物質及びラテックスと一体となつて協働するアルカリ可溶性色素生成発色剤のような疎水性物質を有するラテックスを製造する方法は従来存在していたが、その方法によりラテックス中に組み入れられた疎水性物質の相対量は、本発明プロセスにより充満可能なポリマーラテックス粒子中へ組み入れることのできる量と比較して非常に小さかつた。疎水性物質をラテックス中に組み入れるのに必要な時間も、本発明プロセスにより非常に減じられた(米国特許第3518088号、同第3438920号及び同第2772163号)。たとえば液体可塑剤は、従来は、何時間もの長い間ラテックスと油状可塑剤とを共に混合する事によつてポリマーラテックス粒子中へ組み入れられていた(米国特許第3438920号)。この方法によれば、非常に長いプロセスで、比較的少量の可塑剤の組み入れが行われた。これに対して、

混合する前に水とエチルアルコールとのアルカリ性混合液に溶解させる事を必要とした。トンクにより用いられたアルコールは、水性アルカリ中での発色剤の溶解を速める為に特定のアルカリ可溶性発色剤を完全に浸潤させるものであつた。トンクは、次にラテックス、発色剤及び溶解の混合物を写真乳液に混合する直前か直前で中和した。トンクの方法は明らかに、(a)彼が使用した疎水性発色剤物質の型(それはアルカリ可溶性でなければならない)及び(b)ラテックス粒子が混合する事ができた発色剤の量の両方に関して限定されていた。そしてアルカリ可溶性発色剤物質をヒドロゾル粒子中へ組み入れるトンクの方法は本発明プロセスとは、勿論、著るしく異なっている。トンクにより用いられたポリマーラテックスは、上に述べた記載及び試験に従えば充満可能なポリマーラテックスではない。トンクの方法によれば、更に、高アルカリ性溶液に最初に溶解できる発色剤物質に限定される。これに対し、本プロセスは、疎水性物質のすべてがアルカリを更に添加することな

本プロセスは、所望ならポリマーラテックスの重量と等しい重量を越える量の疎水性物質の組み入れ(ラテックス粒子中への)を、しかも所望なら、非常に短い操作時間で行うことができる。本発明の好ましい充満ポリマーラテックス組成物は、充満ラテックス組成物の乾燥重量当り、約2.5〜約60重量部の疎水性物質(たとえば、色素生成発色剤)を含む。そのような好ましい組成物では、疎水性物質は充満ポリマーラテックス粒子中へ均一に組み入れられ、その結果、本発明の実施から多くの価値ある結果を得る事ができる。

本願明細書で前に参照したトンクのプロセス(米国特許第2772163号)により、疎水性物質とポリマーヒドロゾルとを混合する更にもう1つの先行技術が例示されている。アルカリ可溶性色素生成発色剤(即ち、分散させる為に水酸化ナトリウムのような強アルカリを含む溶液に最初に溶解させなければならない発色剤)を写真乳液中に分散させる事を指向したトンクの方法は、この発色剤を、ポリマーヒドロゾルを得られた溶液と混

く、1つ以上の水混和性溶液に事実上、可溶性なので、写真乳液に有用な疎水性物質に対してほとんど普遍的に有用である。

本発明方法において、水混和性溶液に溶解した疎水性物質溶液中へ充満可能なポリマーラテックスを添加する順序は非常に重要である。順序を逆にすると、ある臨界的な限界が見出されない限りラテックスから凝縮及び沈殿が生じるか又は、大きな割合の疎水性物質が、非常に望ましくないか若しくはほとんど有用でない状態で、ラテックス粒子外に累積する。

本発明の充満ラテックス組成物の製造では、要求される方法で混合される(a)充満可能なポリマーラテックスと(b)疎水性物質の溶液(水混和性溶液に溶解)との相対容積は、一般に、本発明の好ましい実施に關する限り臨界的であるとは考えられない。このように、疎水性物質が溶液から押出される(前述の如く、溶液の親水性が増大するため)間、若干の充満可能なラテックス粒子が溶液に存在している限り、充満ラテックス粒子が生成する。

たとえば、本発明の一般的プロセスの一形態は、段階的に、(a) 溶液から疎水性物質を分離するのに必要な程度に、疎水性物質溶液の親水性に影響するのに十分でない量の充填可能なラテックスの導入及び(b) 疎水性物質の、水混和性溶媒からラテックス粒子中への望ましい移動に影響を及ぼすのに十分な量の水を(a)で得られた混合物中へ添加することを含む。この方法では、粒子に対し比較的大きな割合の疎水性物質を含む充填ラテックス組成物を、比較的希薄な疎水性物質溶液を用いて製造する事ができる。このように、疎水性物質溶液の親水性の必要な増加(その間に疎水性物質はそのような溶液中で不溶性になる)を得る事ができる。二以上の方法がある事が分る。この為、「疎水性物質を溶液中で不溶性にならしめるのに少くとも十分な水」という表現(本プロセスの基本工程に照して)が本願で用いられる時、その表現で用いられる「水」という言葉は、水のみでなく、本願明細書で既に述べた充填可能な水性ポリマーラテックスの「水の部分」並びに一以上の溶解塩など

1の溶液の形の水も意味する。

しかしながら、充填可能なポリマーラテックスの分散相ポリマー固形分が10重量%を超える時には、そのようなラテックスと混合する疎水性物質溶液の相対量は、充填可能なポリマーラテックス100部に対し約50〜約200重量部とするのが一般に好ましく、そして、特に、ラテックスが約12〜約20重量%のポリマー粒子を含む時には、充填可能なポリマーラテックス1部に対し10約1重量部の疎水性物質を混合するのが更に好ましい。本プロセスに従つて(i)ラテックスと(ii)疎水性物質溶液とを徐々に混合するのに必要な表裏の最適時間は、(a)ポリマーラテックス、疎水性物質及び水混和性溶媒の型、(b)混合するべきそれぞれの物質におけるポリマー分散相と疎水性物質との相対濃度並びに(c)ラテックスと疎水性物質との相対量のような因子に依存して、任意の場合に変化するが、充填可能なポリマーラテックスを疎水性物質溶液中へ徐々に混合することは、特に、充填可能なポリマーラテックスのポリマー固形分含量

が約12重量%を超えるこれらの場合には、少くとも約10秒間で行われるのが一般に好ましい。速すぎる混合は、系に第2の固体相を生成せたり、及び/又はラテックス粒子の凝固若しくは沈降を引き起したりすることが見い出された。少くとも20秒を超えるようなゆっくりした混合は更に好ましい。

一般に、本願明細書で前に記載したように、写真用として充填ラテックス組成物を最初に製造した後、水混和性有機溶媒の一部又は全部を、そのような充填ラテックス組成物の有用性を害する事なく、組成物から任意に除去する事ができる。水混和性有機溶媒の除去は、任意の広範囲に変化する条件下(たとえば、約40℃未満の温度)、好ましくは減圧下で蒸発させる事により好適に達成できる。好ましくは、水混和性溶媒の少くとも約半分を最初の相溶性混合物(充填可能なポリマーラテックス/疎水性物質/水混和性溶媒の混合物)から除去して、本発明の好ましい有用充填ラテックス組成物の1つを生成させる。水混和性溶媒除

去後の疎水性物質の量は、充填ラテックス組成物の分散相の少くとも約2重量%である。そのような好ましい写真用として有用な充填ラテックス組成物はそのラテックス特性を保持する。即ち、それらは、水混和性有機溶媒を任意的に含む水性連続相と(しかし、水混和性有機溶媒の量は前記連続相の約30重量%以下が好ましい。)疎水性物質が分散相のポリマー粒子中へ事実上完全に組み入れられている充填ラテックス粒子から成る分散相とを有している。本願明細書で前述したように、有機溶媒及び/又は多少の水は、充填ラテックス+水混和性溶媒の最初の混合物から任意的に除去する事ができ、高固形分含量の充填ラテックス組成物が得られる。充填ラテックス組成物の安定性を改良してラテックスが長い貯蔵に際し徐々に沈降する傾向を阻止する事が所望ならば、組成物をゼラチンのような親水性コロイドの水溶液と混合する事ができる。生成混合物中の親水性コロイドの好ましい最小量は、充填ラテックス組成物重量当たり約1重量%であるが、所望なら、もつと多量

の親水性コロイドを使用して安定なラテックス製品を生成させる事ができる。たとえばゼラチン/充填ラテックス被覆組成物におけるゼラチンとラテックスポリマーとの乾燥重量に基づく重量比は約1:20~約20:1とする事ができる。

所望なら、上に述べたような安定な充填ラテックス製品を慣用手段によつて適当な支持体上に直接被覆する事ができる。次に得られた被覆被覆層の水の実質量(一般に少くとも約半分、しかし好ましくは少くとも約80重量%)をこの被覆被覆層から除去し(好ましくは蒸発によつて)、所望の被覆基体製品を生成させる。親水性コロイドや写真用として有用な充填ラテックス粒子の他に、本発明の被覆組成物には多くのその他の物質が存在する事ができる。たとえば感光性ハロゲン化銀粒子、増感色素、かぶり防止剤及び被覆助剤を任意の上記の写真用として有用な充填ラテックス組成物と混合して最終被覆基体製品の生成被覆の所望の組成に依存して、ある種の目的に有用な被覆組成物を製造することができる。一般に、そのよ

うな付加物質を含む有用な被覆組成物を調製する為に、付加物質の水性分散及び/又は溶液を、好ましくは生成被覆組成物又は写真乳液が基体上に被覆される短時間前に、写真用として有用な充填ラテックス組成物の1つと適当な割合で単に混合する事ができる。

慣用の写真支持体上に慣用の写真乳液を被覆する為に使用できる被覆用ホッパー及び/又はその他の装置の使用を含む任意の被覆技術を、本発明の被覆組成物の1つ以上の層を支持体へ適用する為に用いる事ができる。有用な被覆技術及び支持体は、プロダクトライセンシング(インデックス)第92巻、第109頁(1971年12月)に記載されている。

本発明プロセスのインビジョン工程は一般に、約25℃又はそれ以上の温度で行うのが好ましいが、充填ラテックス組成物を製造しかつ生成組成物を少くとも1つの親水性コロイドを含む層に組み入れる本プロセスは、約0℃~約40℃又はそれ以上の範囲の温度で実施する事ができ、その際

被覆組成物の沈殿又はゲル化を、所望又は必要な場合に防止したり又は助長したりすることに単に任意を払う必要があるだけである。

ある環境下では、充填可能なポリマーラテックスが比較的硬いポリマー粒子(即ち、比較的高いT_gを有する充填可能なラテックス粒子)を含む場合には、約30℃以上のような比較的高温を本プロセスのインビジョン工程のさい使用するなら、ラテックス粒子を親水性物質に対して一層受け入れ易くすることができる。

以下の実施例では、若干の充填可能なポリマーラテックス、親水性化合物及び水混和性有機溶媒についてのみ例示したが、以下に述べた方法と物質は、本発明の組成物の製造方法及び使用方法並びに本発明プロセスを単に例示するだけであることに注意されたい。それが適当な場合には、本願明細書で前述した親水性化合物を以下に述べる方法と同様の方法で中いる事ができる。

本発明の好ましい充填可能なラテックスを製造する1つの方法を以下に例示する。

重合ラテックス中の、200mlの水中に1gのトライトン770(コームアンドハース社市販のアルキルアールポリエーテルスルフェート・ナトリウム塩界面活性剤)、0.5gのカリウムパーオキシジスルフェート及び0.1gのピロ亜硫酸ナトリウムを溶解した95℃の溶液中で、同時に、85gのsec-ブチルアクリレートと、5gの2-アセトアセチンエチルメタクリレートとの混合物、1.3gの3-メタクリロイルオキシプロパン-1-スルホン酸・ナトリウム塩と0.15gのピロ亜硫酸ナトリウムとの混合物並びに95℃の水100mlを20分間にわたつて連続的に攪拌しながら同時に混合した。添加完了後反応物を95℃の温度に保持しながら70分間攪拌を継続した。生成ラテックス製品を冷却し、次に慣用の透析器中で蒸留水の流れに対して約16時間透析した。生成ポリマーラテックスの固形分は9.5%であつた。このラテックスは前述の充填可能なポリマーラテックス試験に従えば「充填可能」であつた。モノマー反応物と水との相対量を変化させる事によつて、種々の

固形分含量の充填可能なラテックスを製造できる。

トングの米国特許第2772163号により用いられたラテックスが前述の試験に従つて「充填可能」か否かを決定する為に次の試験を実施した。

100容量部のアセトンを含む攪拌された容器中へ米国特許第2772163号及び同第

2739137号の実施例1のように、5.8.8%のn-ブチルアクリレート、25.2%のステレン及び16%のメタクリルアミドの混合物を乳化剤混合して製造した分散相中の粒子から成る水性ラテックスを約20秒間にわたつて徐々に混合した。ラテックスの固形分含量は11.8%であつた。2〜3分以内に大部分のラテックスは懸濁液から凝集しかつ沈降した。この事は、トングの例のラテックスは本発明に従つた充填可能なポリマーラテックスではない事を示す。

実施例1

160mlのアセトンに溶解した、10%の黄色色素生成発色剤、 α -4-(4-ベンジルオキシフェニルスルホニル)フェノキシ- α -ビバリル

実施例3

発色剤化合物をシアン色素生成発色剤、2-[α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]-4,6-ジ-クロロ-5-メチルフェノールとした以外は実施例1を繰り返して、実質上同一の結果を得た。

上記実施例1、2及び3からの発色剤充填ラテックス組成物を用いて、それぞれの前記発色剤充填ラテックス組成物と適当な増感ハロゲン化銀乳液とを下記のように単に混合する事により写真乳液を調製した。

A.実施例3で製造した充填ラテックス組成物を他の慣用の赤感性セラチンハロゲン化銀乳液中へ混合した。生成乳液を慣用の写真ポリマーフィルム支持体上へ被覆し、以下の成分を含む透明な乾燥層を得た。

$$\text{発色剤} = 8.5 \text{ mg/dm}^2$$

$$\text{銀} = 3.7 \text{ mg/dm}^2$$

$$\text{セラチン} = 32.1 \text{ mg/dm}^2$$

B.上記実施例1で製造した発色剤充填ラテック

1-2-クロロ-5-[α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]-アセトアニリド溶液へ、ラテックスの固形分が11.3% (固形分は110°Cで乾燥した後の残量)であつた以外は、上記のような90%の充填可能なポリマーラテックスを約1分間にわたつて徐々に攪拌しながら添加した。充填可能なラテックスを発色剤溶液と混合した後、大部分のアセトンを蒸発(40°Cでロータリーエバポレーター中で)によつて除去した。得られた発色剤充填ラテックス組成物は貯蔵によつて凝固せず、そして透明な写真支持体上に被覆乾燥した後透明層が生成した。この発色剤充填ラテックス組成物はセラチンとも相溶性であつた。

実施例2

この例の発色剤化合物を α -ビバリル- α -(4-カルボキシ-フェノキシ)-2-クロロ-5-[α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]アセトアニリドとした以外は実施例201を繰り返した。実質上同一の結果が得られた。

組成物を他の慣用の青感性セラチンハロゲン化銀乳液中へ混合した。得られた乳液を上記Aのように被覆し、次の成分を含む透明な乾燥層を生成した。

$$\text{発色剤} = 7.1 \text{ mg/dm}^2$$

$$\text{銀} = 3.8 \text{ mg/dm}^2$$

$$\text{セラチン} = 11.7 \text{ mg/dm}^2$$

C.他の慣用の緑感性セラチンハロゲン化銀乳液と実施例2の発色剤充填ラテックス組成物とを用いて、乳液を上記Bのようにして調製した。

D.上記のそれぞれの写真用要素を露光し、慣用方法で現像してこの要素の相対スピード、 D_{\max} 、ガンマ及び D_{\min} を測定した。発色剤充填ラテックス組成物は含まないが、等量の慣用の発色剤溶液に溶解した同一量の同じ発色剤を含む乳液を被覆、乾燥する事によつて調製した「対照要素」についてもそれぞれの場合に評価した。露光要素を下記順序で24°Cで現像して得た結果を下の第1表に掲げる。

第1表

| 試料* | 相対 スピード | Dmax | ガンマ | Dmin |
|----------------|------------|------|------|------|
| A-発色剤充填ラテックス製品 | 257 | 2.84 | 3.16 | 0.05 |
| A-対 照 | 282 | 2.97 | 3.13 | 0.05 |
| B-発色剤充填ラテックス製品 | 69 | 1.42 | 2.33 | 0.05 |
| B-対 照 | 46 | 1.15 | 1.13 | 0.05 |
| C-発色剤充填ラテックス製品 | 80 | 1.77 | 3.13 | 0.05 |
| C-対 照 | 76 | 1.67 | 2.93 | 0.05 |

* カラー現像順序及び用いた溶液は以下の通りである。

カラー現像順序

| | |
|-------|-----|
| 予備処理浴 | 10秒 |
| すすぎ | 10秒 |
| 現像浴 | 8分 |
| すすぎ | 10秒 |
| 定着 | 2分 |
| 洗浄 | 1分 |
| 漂白 | 6分 |
| 洗浄 | 2分 |

水で 全量を1.0ℓにする
pH(70°F) 10.63±0.05
比 重(70°F)、1.023±0.003

定着浴

| | |
|----------------|---------|
| 水、約125°F(50°C) | 600.0ml |
| チオ硫酸ナトリウム(ハイポ) | 240.0g |
| 乾燥亜硫酸ナトリウム | 15.0g |
| 氷酢酸 | 13.4ml |
| 結晶ホウ酸 | 7.5g |
| カリウムミョウバン | 15.0g |

水で 全量を1.0ℓにする
pH(70°F)、4.25±0.25
比 重(70°F)、1.150±0.005

漂白浴

| | |
|---------------|---------|
| 水、約70°F(21°C) | 800.0ml |
| 臭化カリウム | 20.0g |
| 又は臭化ナトリウム | 17.0g |
| 重クロム酸カリウム | 5.0g |
| カリウムミョウバン | 40.0g |

カラー現像用溶液調製

予備処理浴

| | |
|---|------------|
| 水 | 800.0ml |
| ホウ砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) | 20.0g |
| 乾燥硫酸ナトリウム | 100.0g |
| 水酸化ナトリウム(10%溶液) | 10.0ml |
| 水 | 全量を1.0ℓにする |

pH(70°F)、9.30±0.1

比 重(70°F)、1.096±0.004

カラー現像浴

| | |
|---------------------|---------|
| 水、約70-75°F(21-24°C) | 800.0ml |
| ヘキサメタリル酸ナトリウム | 2.0g |
| 乾燥亜硫酸ナトリウム | 4.0g |
| 2-アミノ-5-ジエチルアミノ- | |
| トルエンモノヒドロクロライド | 3.0g |
| 炭酸ナトリウム(一水塩) | 20.0g |
| 臭化カリウム又は | 2.0g |
| 臭化ナトリウム | 1.7g |

水で 全量を1.0ℓにする
(10%の水酸化ナトリウム又は7N硫酸で
pHを3.1±0.20(70°F)に調整する)
比 重(70°F)、1.036±0.003

トトラビス(Travis)の米国特許第3765891
号の明示に従ったコバルトヘキサミン増感現像剤
(amplifier-developer)の使用により処理した、
上記Dで試験した同じ要素のもう1つの試料の現
像からの結果を以下の第2表に掲げる。

第2表

| 試験試料 | 相対 スピード | Dmax | ガンマ | Dmin |
|----------------|------------|------|------|------|
| A-発色剤充填ラテックス製品 | 525 | 3.46 | 4.56 | 0.08 |
| A-対 照 | 562 | 3.56 | 4.43 | 0.11 |
| B-発色剤充填ラテックス製品 | 795 | 1.47 | 1.63 | 0.08 |
| B-対 照 | 832 | 1.33 | 1.30 | 0.08 |
| C-発色剤充填ラテックス製品 | 1107 | 1.80 | 1.50 | 0.08 |
| C-対 照 | 1123 | 1.74 | 1.90 | 0.08 |

これらの実施例では、本発明の発色剤充填ラテ
ックス組成物は、高エネルギー微粉砕の助けをか

りることなく、かつ、本発明の任意の発色剤充填ラテックス組成物の組み入れ及び分散操作に長時間を必要とすることなく、上記の写真用乳液に分散させたが、第1表及び第2表に示した結果から、本発明により製造した製品は当業界に受け入れられかつ慣用の色素写真製品に匹敵することが示された事に注目されたい。

本発明の発色剤充填ラテックス組成物の態様に関して見られる1つの明らかな特有の特性は、色素を現像するさい酸化された色素現像剤と反応する発色剤の属すべき有用性に関してである。いまだに確認されていないある理由の故に、色素生成発色剤は、発色剤が本発明に従つて充填ラテックス組成物の形で写真要素中に組み入れられた時には、特定の溶媒（発色剤溶媒即ちベンジルアルコールのような溶媒）を必要とすることなく、属すべき程に色素現像剤との反応性がある。上記のような発色剤を用いて本発明を実施した場合には、従来の発色剤分散方法を用いて一般に得る事ができたものよりかなり均一な、ゼラチン層中での発

色剤の分布も得られる。従つて、カラー現像液、生成色素は、最終カラー写真要素の各層に均一に分布する。

以下の説明では、本発明を、RDR-充填ラテックス（又は粒子又は組成物）と呼ばれる本発明の態様に適用して示す（RDRは1つ以上のレドックス色素放出剤を示す）。レドックス色素放出剤は、酸化された現像剤によつて酸化されることのできる化合物である事が知られている。たとえば、それらは交叉酸化（cross-oxidation）されて、酸化作用として、アルカリ加水分解によつてのより拡散性色素を放出する化学種を与えることができる。そのようなレドックス色素放出剤は、1973年4月3日発行の米国特許第3725062号（ア

81019.5号に記載されている。

RDR-充填ラテックス組成物は、適当な水混和性有機溶媒溶媒即ち適定された特定の疎水性RDR化合物に溶解特性に依存して特定の溶媒（通常、写真要素の製造のさい親水性コロイド層へ組み入れられる為）を用いて、実施例1で述べたような操作方法で製造する事ができる。

実施例4

この実施例は、疎水性RDR-充填ラテックス組成物並びにこの組成物の写真要素の製造への使用を示す。RDR-充填ラテックス組成物を用いて調製した要素を、慣用の発色剤溶解方法によつて要素中へ慣用的に組み入れたRDR化合物を用いて製造した、その他は同一の要素と比較した。

A. RDR-充填ラテックス組成物の製造

12gのRDR化合物を2.40mlのテトラヒドロフランに室温で攪拌しながら溶解した。次に緩やかな攪拌を継続しながら、150gの充填可能なポリマーラテックスを得られた溶液中へ徐々に混合した。溶媒とRDR-充填ラテックスとの生成充

填ポリマーラテックス組成物を、次にロータリーエバポレーター中へ投入した。次に、50℃の真空下で、約1重量部のテトラヒドロフラン以外はすべて除去された。得られた組成物を、リーブエンジェルグレード（Reeve Angel Grade）230gの紙で濾過した。濾液（RDR-充填ラテックス粒子の分散液）は総重量200gとなり、そして35重量部ゼラチン溶液（5.0℃）34gをその中へ混合した。得られた安定化された充填ラテックス組成物を、次に冷却しそして板状組成物の成分として使用するまで凍結した。

B. 写真要素

以下の層構造を有する写真要素の各層における物質の量その他に関する詳細は、1973年4月16日出願の米国特許出願第351673号及び同第351700号に記載されている。層は下記(a)～(d)の順に並んで構成される。

(a) 透明乳液カバースト

(b) ゼラチンオーバーコート層

(c) 赤感性乳液

- (d) RDR - 充填ラテックス組成物
- (e) カーボン + セラチン
- (f) TiO_2 + セラチン
- (g) 媒染剤 + セラチン
- (h) 透明なポリ (エチレンテレフタレート) 支持体

層(d)にはこの実施例のAに従つて製造した安定化されたRDR - 充填組成物が被覆された。この組成物において、RDR化合物はシアノ色素放出レッドックス化合物、N - [4 - (2,4 - ジ - tert - ベンチルフエノキシ) ブチル] - 1 - ヒドロキシ - 4 - [3 - [5 - ヒドロキシ - 6 - (2 - メチルスルホニル - 4 - ニトロフェニルアゾ) - 1 - ナフチルスルファノイル] ベンゼンスルホンアミド] - 2 - ナフトアミドであり、かつ充填可能なラテックスは、85部のn - ブチルアクリレート、10部のナトリウム3 - メタクリロイルオキシプロパン - 1 - スルホネート及び5部の2 - アセトアセトキシエチルメタクリレートをフリーラジカル乳化重合によつて製造した共重合体ラテックスであ

慣用の粘糊なアルカリ性処理組成物は、液体処理溶液の層が0.005インチの厚さになるように、1対の並進ローラの間の拡散転写サンドイッチを通過させる事により、約22°Cで透明カバーシートと写真感光性被覆の間にポッド (Pod) から広がった。現像により、媒染体中 (層g) の生成シアノ試薬画像は次のようなセンシトメトリー測定値を示した。

| | 相対* スピード | コントラスト | Dmin | Dmax |
|------|-------------|--------|------|------|
| 実施例4 | 110 | 1.39 | 0.20 | 1.91 |
| 対 照 | 100 | 1.42 | 0.22 | 1.96 |

* Dminを概える1.0で測定した。

ほとんど同一のセンシトメトリー結果が得られた事に注意されたい。

実施例5

疎水性充填ラテックスの形で親水性コロイド被覆層中に一層容易にかつ一層均一に分散することができると、若干の疎水性物質は、この形で層中に組み入れられる時に、予期せぬ性能を示した。そのような予期せぬ性能の例は紫外吸収化合物に

特開 昭51-59943(19)

つた。被覆されて前記被覆の層(d)を形成する安定化されたRDR - 充填ラテックス組成物において、RDR化合物とラテックスポリマーとセラチンとの重量比は、生成層が半万メートルあたり0.54%のRDR化合物、0.54%のラテックス共重合体及び1.08%のセラチンを含むような被覆であつた。

C. 対照の製造

本実施例のBで記載したような要素を、RDR - 充填ラテックス組成物の代りに慣用の有機媒染剤/セラチン分散液を、本実施例Bで記載したと同じゲルとRDRレベルとを用いて製造した以外は、実質的に上記調製物と同一であるように調製した。溶液は、1,4 - シクロヘキシレンジメチレンビス (2 - エチルヘキサノエート) を層g当たり0.27%のレベルで用いた。

D. 比較試験

本実施例のB及びCから得られた各要素を、透明カバーシート及び赤色光に対してフィルターされた日燈付の濃度試験物体を通してタングステン光源に露光 ($\frac{1}{100}$ 秒) した。カーボンを含んだ、

關してここに例示される。

この場合、本発明に従つたUV吸収体充填ラテックス組成物の使用により非常に高い光学濃度が得られ、かつ、約415nmで予期せぬ有価な脱色カットオフ (cut - off) が得られることに注目された。

A. UV吸収体充填ラテックス組成物は、先ず40%の3 - ジヘキシルアミノアリリデンマロノニトリルを400ccのアセトンに溶解し、次に全固形分含量が9.5%の水性ラテックス即ちポリ (n - ブチルメタクリレート - コ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホニツクアシッド - コ - アセトアセトキシエチルメタクリレート (85 : 10 : 5) 1.320%を生成溶液中へ徐々に添加しながら添加した。次に、アセトンを生成被覆物から、真空下50°Cで約24分間乾燥する事により除去した。生成ラテックス組成物を次に水性セラチン母液中へ混合し、透明な写真支持体上に被覆し、そして乾燥した。生成被覆中のセラチンとUV吸収体の被覆層は下記表3表に掲げる。

B. 比較の爲に、本実施例のAで用いたUV吸収体と同一のUV吸収体等量コロイドミルによりゼラチン溶液中へ分散させた。このUV吸収体は室温で液体である。ゲルとUV吸収体の質は、本実施例のAに従つて製造した被覆層と同じ被覆層を生じる量だけ用いた。この比較は下記第3表で「溶解なし/ゼラチン」とあらわした。

C. 更に他の比較実験では、本実施例のA及びBで用いたUV吸収化合物と同一の物質を、先ず等容積のジ-n-ブチルフタレート高沸点溶媒に溶解した。次に、生成溶液を、コロイドミルを用いて慣用方法で水性ゼラチン溶液中へ分散させた。透明写真支持体上に生成分散液を被覆して、下記第3表に掲げる乾燥被覆量の被覆を生成させた。

| 試験番号 | ゼラチン g/m ² | 第3表 | | |
|------|--------------------------|---------------------------|-------------------|--------|
| | | UV吸収体 g/m ² | 光 学 透 率 370 nm | 415 nm |
| 対 照 | 0.54 | 0 | 0.08 | 0.05 |
| B* | 0.54 | 0.20 | 1.16 | 0.55 |
| C** | 0.54 | 0.20 | 1.60 | 0.42 |
| A*** | 0.54 | 0.20 | 3.00 | 0.11 |

組み入れて含んでいた。フィルター層がなければ、本実施例のすべての試験要素は実質的に等しい。第1の対照要素には、カレイ・リー (Carey-Lea) コロイド状銀を分散させた。第2の要素には慣用の媒染フィルター色素を分散させた。第3の要素には、フィルター色素充填ラテックス (35%フィルター色素) 組成物を分散させた。フィルター層の物質の被覆量に関するデータを次の表に示した。フィルター層に用いた種々の物質の同定は、表のあとに示した。

第4表

フィルター色素の評価

| 要素 | ゼラチン | ケアリ- 銀 | 色素1 | 媒染剤 | 色素2 | ラテックス | 相 対 青 色 速 度 | 入max* |
|----|------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|
| A. | 0.98 | 0.054 | ... | ... | ... | ... | 100 | 428 |
| B. | 0.98 | ... | 0.074 | 0.086 | ... | ... | 73 | 441 |
| C. | 0.98 | ... | ... | ... | 0.086 | 0.26 | 82 | 450 |

被覆量 (g/m²)。 Dminを超える1.0における
測定の色度スピード
色素1 : 4 - [(3 - エチル - 2 - ベンゾキサゾ

1 * 本実施例のBからの被覆、高沸点溶媒なし、
充填ラテックス組成物なし。

** 本実施例のCからの被覆、高沸点溶媒に溶解したUV吸収体。

5 *** 本実施例のAからの被覆、UV吸収体充填ラテックス組成物。

UV吸収体を充填した充填ラテックス組成物は、非常に高いレベルの紫外光吸収及びスペクトルの可視部における吸収の非常に鋭いカットオフを含む、予期せぬ、しかも価値の高い結果を生ずる事ができることがこのデータにより示された。

実施例6

この実施例は、本発明プロセスによる、フィルターダイを組み入れた写真要素の製造を示す。

15 英国特許第923045号及び米国特許第3046129号(グラハム及びサガル)に記載された慣用型の層を用いて、青感性感と堅ろう緑色増感層との間のゼラチン層に分散した「フィルター化合物」が存在するカラー写真要素を調製した。これらの要素の色素生成層は慣用の発色剤を

1 リリデン)エチリデン]-3-メチル-1-(p-スルホフェニル)-2-ピラゾリン-5-オキシモノスルホン化合物-米国特許第3282694号
色素2 : p-ジエチルアミノ-2-(4-ヘキセンスルホニルアミノベンゾイル)-ケイ皮酸ニトリル

媒染剤 : ポリ(α-メチルアリル-N-グアニジンクミン)-米国特許第3282694号
ラテックス : ポリ(n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチル-プロパニ-2-スルホン)アジド-2-アセトアセトキシエチルメタクリレート(85:10:5)

本試験に用いたフィルター色素充填ラテックス組成物は、(a)9.5gのラテックス(15.2%固形分)を55mlの水で希釈し、(b)次に希釈ラテックスを、50mlのテトラヒドロフランに0.48%のフィルター色素を溶解した溶液中へ、徐々に(約1分間にわたって)混合し、(c)ロータリーエバポレーター中で40°Cでテトラヒドロフランを除去し、そして(d)最終に得られた充填ラテックス組成

物中に、2.5%のゼラチン水溶液 2.5 ml と 5.3 ml のサポニン (1.5%水溶液) を混合する事により調製した。

前記液の相対青色スピード値を得る為に乾燥装置を、3200°K のカラー温度に調節した500ワットのタングステンランプに $\frac{1}{100}$ 秒間露光させた。この露光要素を、次に米国特許第3046149号記載のような慣用の反転カラープロセス処理した。

本実施例の結果により、本発明プロセスの一般化に従つて調製したフィルター色素充填ラテックス組成物は、写真要素の青色光のフィルターとしてのカレイ・リー銀のかわりとして好適に用いる事ができる事が立証された。本発明の充填ラテックス組成物が使われた時、慣用の媒染フィルター色素の使用と比べて、青感性乳液層の感光性の減少が著しく低い事に注目されたい。

実施例 7

本実施例は、ラテックス粒子が写真増感色素で充填されている充填ラテックス組成物の使用を例

示する。

A. 分散液用の、メタノールに溶解した増感色素アルカリ性蒸気処理に施した写真物質を次の(a)~(k)から成る層をポリエチレンテフタレートフィルム支持体上に2.98 mg/dm²及び9.684 mgセラチン/dm²で被覆する事により調製した。

(a) 慣用の媒染、金及び還元増感異化銀乳液、

(b) 分光増感色素、メタノールに溶解したアンヒドロ-3,9-ジエチル-5,5'-ジメトキシ-3'-3-(3-スルホプロピル)チオカルボシアニヒドロキシド、

(c) アスコルビン酸、

(d) かぶり防止剤、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、

(e) 画像安定剤前駆物質、3-S-チクロニウム-1-メチルプロパンスルホネート、

(f) 組み込み増感剤、1,2,3,4-テトラヒドロ-1,4-メタナフタリン-5,8-ジオール及び

(g) 硬化剤、ビス(ビニルスルホニルメチル)

エーテル。

この物質を30秒間タングステン光(500W、3000°K)にさらし、メチルアミン蒸気を30秒間あてかつ蒸留水で5分間洗浄した。センチメートル結果は下記に示す。

B. 充填ラテックス組成物により分散した増感色素

1. 色素・充填ラテックス組成物の調製

次の成分を本実施例のこの部分に用いた。

(a) 350 mg の、本実施例の A で用いた増感色素と同じ増感色素、

(b) 350 ml のメチルアルコール、

(c) 17 ml の水、

(d) 175 ml のコポリ(n-ブチルアクリレート/3-メタクリロイルオキシプロパン-1-スルホン酸ナトリウム塩/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート)(85/10/5)から成る固形分含量10.3%の元増可能なラテックス、

(e) 17.5 ml の10倍希薄ゼラチン水溶液。

最初(d)を(b)+(e)の混合物に(a)を溶解した溶液中へ徐々に攪拌しながら添加した。(e)を得られた相溶性混合物中へ攪拌しながら添加した後、得られた安定化された充填ラテックス組成物に、慣用の実用スケールのロータリーエバポレーターで真空ストリッピングを行い、実質的にすべてのメチルアルコールを除去した。真空ストリッピング製品を次に、組成物を除くその他のものが本実施例の A と同じ乳液中へ組み入れた。生成した乳液を、本実施例の A のようにしてポリエステルフィルム支持体上に被覆し、慣用方法で乾燥して写真感光性要素を形成した。この要素に本実施例の A と同じ試験を行った。

C. 試験データ及び結果

本実施例の A 及び B の要素を上記 A のように露光し、処理しかつ洗浄した。処理フィルムのセンチメートル特性は以下の通りである。

| サンプル | 相対スピード | ガンマ | Dmin |
|-------------|--------|------|------|
| A-対照 | 100 | 6.80 | 0.06 |
| B-充填ラテックス製品 | 100 | 6.47 | 0.06 |

これらの結果により、増感色素で充填した本発明のラテックス組成物は、写真要素に好適に作用する事ができ、かつ、増感色素を写真ハロゲン化銀乳液層に分散させる有効な手段として、増感色素のアルコール溶液のかわりに用いる事ができることが立証された。増感色素を写真乳液層に分散させる前にアルコールを除去する事がこの方法により可能になり、この事が本方法の利点である。ある増感色素に關しては、アルコール中の色素の相對溶解度に依存してこの利点は他のものより一層顕著となる。

実施例 8

本実施例は、有機光増ラテックス組成物を調製する本プロセスの使用を例示する。

A. メチルバラチオン

15gの市販のメチルバラチオン(20gメチルバラチオン+80gキシレン)を150mlのアセトン中で溶解した。室温でこの溶液中へ、固形分含量が18.25%の充填可能なポリマーラテックス66gを十分な水で希釈する事により調製し

18g固形分ラテックス 45g

水(ラテックス用) 108ml

得られた充填ラテックスは、ポリマー対有機の重量比がそれぞれ約8対7であつた。充填ラテックス製品のバラチオン含量は5.5重量%であつた。この製品は、農業植物への使用の噴霧滴剤の為に水で容易に希釈できた。

実施例 9

本実施例は、蛍光体(fluor)充填ラテックス組成物を調製する為の本プロセスの使用を例示する。この「蛍光体」は、シンチレーションカウンティング(scintillation counting)用の助剤として共同作用する、2つの疎水性物質の混合物である。シンチレーションカウンティングは、比較的レベルの放射能の検出と測定に有用でありかつ放射性トレーシングの分野での応用が見出されている。本実施例では、この蛍光体組成物は、2,5-ジフェニルオキサゾール(PPO)と2,2'-P-ジエニレンビス(5-フェニルオキサゾール)(POPOP)との混合物である。これらの物質は両者とも疎水

1で、200gの希薄ラテックスを機械攪拌しながら徐々に混合した。充填可能なポリマーラテックスを、50重量部のn-ブチルメタクリレート、40重量部のスチレン及び10重量部の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の混合物を、前述した方法に従つて重合する事により調製した。

次に、得られた充填ラテックス/溶液混合物を200mlのフラスコ中に装入し、50°Cで15分間減圧吸引してアセトンを除去した。得られたメチルバラチオン充填ラテックス組成物を、次に、希釈し(残渣は見られなかつた)、安定で何週間も(室温で貯蔵のさい)可視の自然沈降を生じない均一分散を生成した。製品は、約1:1の重量比で蛍光とポリマーを明らかに含有する粒子を含んでいた。

B. バラチオン

下記物質を用いて上記Aの操作を繰り返した。

バラチオン 7.1g

アセトン 150ml

性である。

3gのPPO蛍光体と15gのPOPOP蛍光体を、90mlのテトラヒドロフランに溶解した。次に9gのポリマーを含む、ポリ(n-ブチルメタクリレート-コ-スチレン-コ-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)(50:40:10)水性ラテックス90gを室温でTHF中に溶解した蛍光体の溶液中へ均つくり混合した。次に溶液を慣用のロータリーエバポレーターで減圧させる事により除去した。その後、2.5gの1.0%ゼラチン溶液を蛍光体充填ラテックス組成物中へ混合した。最終的な安定したゲル組成物は、3%のPPO、 1.5×10^{-2} %のPOPOP、9%のポリマー及び2.5%のゼラチンを含んでいた。

この組成物を、慣用の透明な下塗りしたポリ(エチレンテレフタレート)導電支持体上に10ml/100cm²の被覆量で被覆し、次に乾燥した。3つの薄片($2'' \times \frac{1}{2}''$)を生成乾燥シンチレーションカウンティング装置から切り取り、そして(a)0.01Mの安息香酸-³H水溶液、(b)0.01Mの安息香酸-³Hの

P-ジオキサン溶液及び(c) 0.01 ml の安息香酸- ^{14}C 水溶液で、それぞれ処理した。(それぞれの溶液は1分あたり約22,000の崩壊に等しかつた。) 磁片を乾燥し、20 ml のガラスカウンティングバイアルに固定し、12°C でパックードトリカーブ (Packard Tri-Carb.) 液体シンチレーションカウンター3380型で測定した。磁片を2つの光子増倍管の軸に対して直交するように並べた。カウンティング効率は、所定時間内の理論的崩壊に対する検出された放射を比較する事により測定した。これらの試験結果を下記表5表に掲げる。

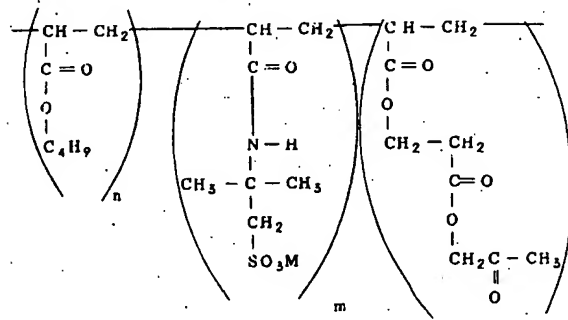
表 5 表

| 試料 | 測定物質 | カウンティング効率 |
|----|---|-----------|
| a | ^3H -安息香酸 (水) | 31.8% |
| b | ^3H -安息香酸 (P-ジオキサン) | 25.6% |
| c | ^{14}C -安息香酸 (H_2O) | 89.5% |

(c) この相溶性混合物とゼラチンの水溶液とを混合して安定な発色剤充填ラテックス被覆組成物を形成し、

(d) 更に、この安定化されたラテックス被覆組成物の層を支持体上に被覆し、そして

(e) この層から水を除去する事によりこの支持体上に固体層を形成する事から構成される。前記充填可能なポリマーは実質的に次の構造を有する三元共重合体から成るものが好ましい。



上式において、nは約60から約90であり、mは約2から約30でありかつpは約2から約20

これらのカウンティング効率は、固体シンチレーションカウンティング組成物又は塗膜に対しては通常高いと考えられる。高いカウンティング効率は、塗料体が充填ラテックスの形で均一に分布するという事実によって部分的には原因していると思われる。

本発明の他の照様に従えば、疎水性のバラスト化された色素生成発色剤が組み込まれ、かつ、ゼラチンを含む、少なくとも一つの層で被覆された支持体を製造する方法が提供され、この方法は

(a) (i) 分散相中に約5〜約20重量部の充填可能なポリマー粒子を含む充填可能な合成ポリマーラテックスを(ii) 約4〜約50重量部の水混和性有機溶媒に、アルカリを必要とせずに、1重量部の色素生成発色剤を溶解した溶液へ徐々に混合する事により、疎水性物質充填ラテックス粒子(粒子中でポリマーと均一に混合する色素生成発色剤を含む)を含む相溶性混合物を先ず調製し、

(b) 次に、水混和性有機溶媒の少なくとも約半分を前記相溶性混合物から除去し、

であり、n、m及びpの合計は100であり、Mは水素、アンモニウム又はアルカリ金属のカチオンを示す。

上記の方法において、この発色剤充填ラテックス組成物中の色素生成発色剤の量は、この組成物中の発色剤充填ラテックスの重量当り約25〜約60重量部である。

本発明の他の照様に従えば、写真用として有用な疎水性物質を写真支持体上の親水性コロイド層に分散させる事から成る写真被覆を製造する方法が提供され、この方法は、

(a) 水混和性有機溶媒に溶解した、写真用として有用な疎水性物質溶液の親水性を、充填可能なポリマーラテックスを該溶液中へ、該物質が該溶媒中で不溶性になるまで混合する事により徐々に増加させる事によつて相溶性混合物を調製し、

(b) 該相溶性混合物から親水混和性有機溶媒の少なくとも半分を除去し、

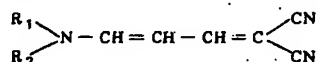
(c) 親水性コロイドの水溶液をステップ(b)の生成物と混合し、

(d) ステップ(c) で得られた混合物の湿潤層を写真支持体に適用し、そして

(e) 該湿潤層を乾燥させる事から構成される。

本発明の更に他の態様に従えば、ハロゲン化銀含有写真要素は、ラテックスから誘導された写真用として有用な充填ポリマー粒子を含む少くとも1つの層から成るハロゲン化銀含有写真要素が提供され、該ポリマー粒子は実質的に、写真用として有用な疎水性物質と充填可能な合成ポリマーとの混合物から成り、該粒子中の疎水性物質とポリマーとの比は1:3~3:1とされ、粒子の平均径は約0.02~0.2μである。

本発明の更に他の態様に従つた上記写真要素は下記式の疎水性紫外光吸収化合物



(式中、R₁及びR₂は水素、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール及び環状アルキルの群から選定され、R₁とR₂の多くとも1つを水素とすることができ、又はR₁とR₂は共にビベラジノ、

(e) 該湿潤層を乾燥させる事から成り、しかも、ステップ(a)において、水混和性有機溶媒に溶解した該疎水性物質の溶液へ充填可能な水性ポリマー、ラテックスを徐々に混合する事により、該溶液を徐々に一相疎水性にし、一方該疎水性物質を該溶液中で不溶性とし、該ラテックスを凝固させる事なく、該ラテックスの分散粒子と混合させることから成る。

本発明を、その好ましい態様を特に参照して詳細に述べたが、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、種々の変形や改変が可能なことが了解されるであろう。

4. 図面の簡単な説明

第1図は試験サンプルのT_g曲線を示す。

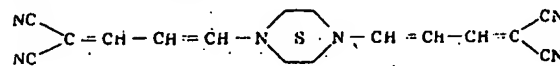
曲線A: 40重量部のシアネン色素生成発色剤(+39Cの本来のT_gを有する)が本プロセスにより組み込まれている充填ポリマーラテックス(-42Cの本来のT_gを有する)の示差熱分析曲線である。

曲線B: ラテックスと発色剤(曲線Aで示した)を単に共に混合し、次に乾燥した不均一(物理的)混合物

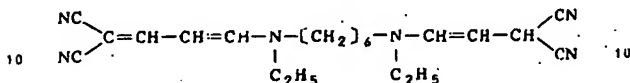
特開 昭51-59943(24)

1 モルホリノ、ピロリジノ若しくはビベラジノ族を形成させるのに必要な元素を示す。)を言ひことができる。

上記写真要素は更に下記式の疎水性紫外光吸収化合物(ビス化合物)。



又は



を含むことができる。

本発明の更に他の態様に従えば、疎水性コロイド層に均一分散した疎水性物質を含む親水性コロイド層を製造する改良プロセスが提供され、このプロセスは

(a) 親水性コロイドに分散した該疎水性物質の水性分散液を生成させ、

(b) 該水性分散液を適当な支持体表面に被覆する事によつて湿潤層を生成させ、そして

混合物試料の示差熱分析曲線である。

特許出願人

イーストマン コダック カンパニー

特許出願代理人

弁護士 青 木 明

弁護士 西 館 和 之

弁護士 石 出 敏

弁護士 山 口 洲 之

6. 添附書類の目録

| | |
|-------------------|-------|
| (1) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 図 面 | 1 通 |
| (4) 委 任 状 及 び 訳 文 | 各 1 通 |
| (5) 優先権証明書及び訳文 | 各 2 通 |

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

な し

(2) 特許出願人

な し

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

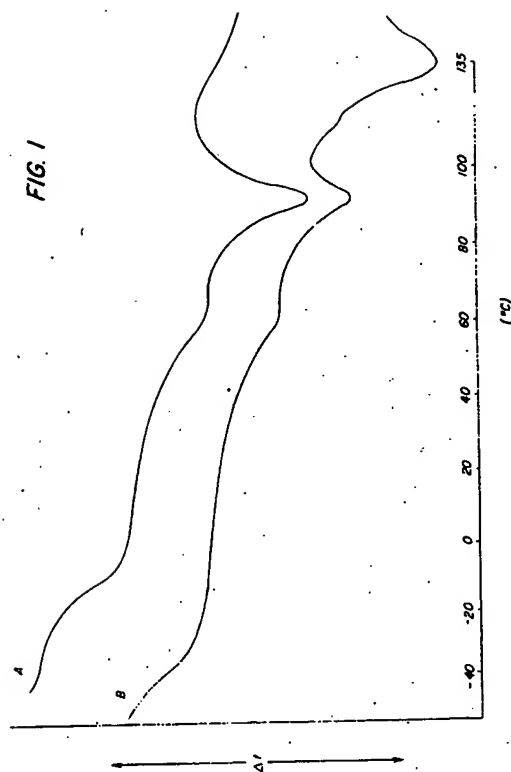
氏 名 弁理士(7210) 西 館 和 之

住 所 同 所

氏 名 弁理士(7751) 石 出 敏

住 所 同 所

氏 名 弁理士(7107) 山 口 昭 之



57 10.25

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 50 年特許願第 112519 号(特開昭
51- 59943 号 昭和 51 年 5 月 25 日
発行 公開特許公報 51- 600 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

| Int. Cl. ³ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|-----------------------|------|---------|
| C08J 3/20 | | 7180-4F |
| C08L 33/08 | | 7308-4J |
| G03C 1/06 | | 8205-2H |

手続補正書(自発)

昭和57年6月9日

特許庁長官 島田 春樹殿

1. 事件の表示

昭和50年 特許願第112519号

2. 発明の名称

充填ポリマーラテックス組成物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 イーストマン コダック カンパニー

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル

〒105 電話 (504) 07-21

氏名 弁理士 (6579) 青木 朗

(外3名)



5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

6. 補正の内容

特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

7. 添付書類の目録

補正特許請求の範囲

1通

2. 特許請求の範囲

1. 充填可能なポリマー物質中に分布した疎水性物質で充填された前記ポリマー物質から実質的に成る分散相を有する充填ポリマーラテックス組成物の製造方法であって、水混和性有機溶媒に溶解した前記疎水性物質溶液に、少なくとも2種のエテンモノマーから調製されかつポリマーの約2〜25重量%がカルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基もしくはスルホネート基を有するモノマーから調製されたポリマーを含む充填可能な水性ラテックスと、前記疎水性物質を前記溶液中で不溶性にするに少なくとも十分な水とを徐々に添加する事を特徴とする充填ポリマーラテックス組成物の製造方法。